

УДК 678.01:54:678.742

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛЕСТНИЧНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ ДИФЕНИЛБУТАДИИНА

*М. Г. Чайсер, М. И. Черкашин, М. Я. Кушнерев,  
Т. И. Процук, А. А. Берлин*

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают вопросы теории и практики термической обработки полимеров. В результате процессов, протекающих в полимерах при термическом воздействии без доступа кислорода, удается получить продукты, обладающие рядом ценных свойств: каталитической или ингибирующей способностью, адсорбционными, электронно- и ионообменными свойствами, высокой термостойкостью, стойкостью к тепловому удару и ядерной радиации.

Термическая обработка полимеров сопровождается их ароматизацией. Так как графит, структура которого представляет собой предельный случай структуры различных ароматических рядов, занимает, с точки зрения физики, промежуточное положение между металлическими проводниками и полупроводниками, особый интерес представляет изучение электрофизических свойств продуктов термообработки. Целенаправленное изменение структуры материала позволит, возможно, подойти к решению проблемы получения твердых веществ с заданной величиной проводимости.

Продолжая в этой связи проводимые в нашей лаборатории исследования [1], мы осуществили термолиз полимеров дифенилбутадиэна (ПДФБ) лестничной структуры [2] в открытой и замкнутой системах без доступа кислорода и изучили продукты деструкции и свойства карбонизованных остатков.

## Экспериментальная часть

Термическую обработку 1—3 г ПДФБ, полученного термической полимеризацией в блоке дифенилбутадиэна при 150° [3], проводили при 500—700° ( $\pm 10^\circ$ ) в кварцевых ампулах, предварительно продутых аргоном и присоединенных к вакуумной линии через систему ловушек, последовательно охлаждаемых смесью сухой лед—этанол и жидким азотом. Нагревание начинали после вакуумирования ампулы при комнатной температуре до  $\sim 10^{-3}$  мм. После установления заданной температуры (обычно 0,5 часа) полимер во всех опытах пиролизовали 6 час., охлаждали систему в вакууме до комнатной температуры и заполняли аргоном. Выделявшиеся газообразные продукты собирали в цилиндры, вытесняя из них воду, а затем, наряду с жидкими продуктами, анализировали на хроматографе «Хром-2». Условия хроматографического разделения жидких продуктов: детектор пламенно-ионизационный, две последовательно соединенные колонки из нержавеющей стали  $35 \times 0,6$  см, носитель — рицсорб (или целит 545), неподвижная фаза — реоплекс (или трикрезилфосфат), газ-носитель — азот, температура колонок 100—118°; газообразных продуктов: размеры, количество колонок и газ-носитель те же, носитель — силикагель, температура 50°. Хроматограммы идентифицировали сравнением с эталонными веществами. Для установления факта выделения водорода в процессе деструкции пиролиз при 600° провели также в замкнутой системе, предварительно продутой аргоном, собирая газы методом вытеснения воды из сосуда. Водород определяли хроматографическим путем, детек-

тор — катарометр, носитель — молекулярные сита 5 А, газ-носитель — азот. Твердые продукты пиролиза экстрагировали кипящим бензолом для выделения растворимой части. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПР-2.

Электропроводность черных нерастворимых порошков, спрессованных под давлением 300—350 ат, измеряли в вакуумной установке при  $10^{-3}$  мм с применением кварцевой ячейки и медных электродов на постоянном токе в интервале температур 20—400°. Сопротивление образцов, в зависимости от его величины, измеряли при помощи тераомметра Е-6-3, электрометрического усилителя постоянного тока У-1-2 или реохордного моста Р-38. Энергию активации проводимости  $E$  определяли по уравнению  $\sigma = \sigma_0 e^{-E/2kT}$ . Условия получения, состав и электрические характеристики изученных полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия пиролиза, состав и электропроводность ПДФБ

Темпера- тура, °С	Шифр полимера	Выход продуктов пиролиза, %				Элементарный состав			Электропроводность		
		нерастворимых	растворимых	жидких	легучих (по разности)	C, %	H, %	C : H	$\sigma_{300^\circ\text{K}},$ $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$E_{\alpha, \text{эф}}$	$E_{\varphi, \text{эф}}$
150	П-150	—	100	—	—	94,66 94,78	5,18 5,03	18,5	$\sim 10^{-14}$	—	—
400	П-400	—	100	—	—	94,06 93,81	4,63 4,68	—	$3,16 \cdot 10^{-13}$	1,39	2,32
400	П-400А	3	87	10	—	95,51 95,32	5,10 4,90	19	—	—	—
500	П-500	69	14,6	13,6	2,8	95,66 95,76	4,12 4,27	22,8	$9,2 \cdot 10^{-9}$	0,81	1,28
600	П-600	70	12	14,8	3,2	97,62 97,53	2,61 2,68	36,8	$8,45 \cdot 10^{-6}$	0,42	0,67
700	П-700	66	11,8	14	8,2	97,14 97,19	2,68 2,43	38,1	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,21

П р и м е ч а н и я. 1. П-150 — исходный полимер, использованный при пиролизе; 2. П-400 — продукт термообработки в продутой аргоном и запаянной ампуле; 3. Приведенные в данной таблице и другие данные, обсуждаемые ниже, за исключением образцов П-150 и П-400, относятся к нерастворимым продуктам пиролиза; 4.  $E_{\alpha}$  и  $E_{\varphi}$  — энергии активации электропроводности, рассчитанные по участкам прямых с углом наклона  $\alpha$  и  $\varphi$  соответственно (см. рис. 7).

Рентгенограммы порошков полимеров сняты на УРС-55 в цилиндрической камере диаметром 57,3 мм с использованием излучения  $K_{\alpha}\text{Cr}$  и ванадиевого фильтра от  $\beta$ -излучения. Полученные значения интенсивностей дифракционных полос на рентгенограммах и брагговские периоды, отвечающие этим полосам, суммированы в табл. 2.

ИК-спектры полимеров снимали на приборе UR-10. Образцы запрессовывали в таблетки с КВг по стандартной методике.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Полимеры ПДФБ, полученные термическим путем при 150—170°, обладают высокой термической устойчивостью. При прогреве в вакууме ( $10^{-4}$  мм) они начинают терять в весе только при температуре выше 300°, причем потери в интервале 400—700° изменяются от 8 до 46%. Термообработка ПДФБ в замкнутой системе при 400° (табл. 1) протекает практически без деструкции. Термостабильность полученного при этом полимера повышается, что следует из рис. 1\*. Элементарный состав полимера вплоть до температуры обработки (400°) не меняется и отвечает элементарному составу исходного ПДФБ: ~95% С и ~5% Н. При термообработке ПДФБ в вакууме в интервале температур 400—700° относительное количество углерода в системе возрастает примерно на 2%, а отношение С : Н непрерывно растет от 19 до 38. При этом не происходит обогаще-

\* Авторы выражают искреннюю благодарность О. Г. Сельской за определение термостабильности этих полимеров.

Таблица 2

## Рентгенографические данные исходных и термолизованных ПДФБ

Рефлекс, №	Образец						d, Å	
	П-150		П-195		П-400			
	интенсив- ность	d, Å	интенсив- ность	d, Å	интенсив- ность	d, Å		
1								
2								
3	диф.к.	4,6	диф.к.	4,6	диф.к.	4,7		
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10	оч.сл.	2,92	сл.	2,92	оч.оч.сл.	3,29		
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								

О б о з н а ч е н и я: диф.к.— диффузное кольцо, оч.— очень, ср.— средняя, сл.— слабая, ч.— четкая, разм.— размытая.

Таблица 3

## Состав жидких и газообразных продуктов деструкции, %\*

Пики на хроматограмме (рис. 2 и 3), №	Компоненты смеси	Температура пиролиза, °C			
		500	600	700	600 (в замкнутой системе)
2	Бензол	24,2	16,5	20,4	—
3	Толуол	37,8	28,7	32,7	—
4	Этилбензол	15,1	21,8	19,7	—
5,6	Ксиоллы	1,2	5,5	2,7	—
9,8	Пропилбензолы	0,9	4	1,8	—
10	Стирол	5,1	7,6	6,6	—
11	Фенилацетилен	0,9	0,7	0,4	—
12	Бутилтолуол	1,2	2,6	2	—
13	Аллилтолуол	3,6	2,8	1	—
14	(4-(2'-Метилбутил)толуол	2	2,6	2,7	—
	Пропенилтолуол	8	7,2	10	—
1	Метан	36,4	0,5	1,7	41,6
2	Этан	44	81,7	70,6	26,5
3	Этилен	10,6	12,5	16,7	12,5
4	Процан	9	3,2	2,1	15,1
5	Ацетилен	—	1,2	—	0,4
6	Пропилен	—	0,9	—	1,9
7	Бутан	—	—	—	1,1
8	Бутилены	—	—	8,9	0,9

\* При расчете за 100% для жидких и газообразных продуктов взяты соответствующие данные из табл. 1. Кроме указанных в таблице и на хроматограмме компонентов жидкой смеси, в нее входят также циклогексан и *n*-тексан, выходящие раньше бензола. При 700° отношение (циклогексан + тексан): ксиоллы = 1 : 1,2. В газообразных продуктах присутствует водород.

ния кислородом нерастворимых продуктов термолиза: содержание кислорода в продуктах карбонизации, полученных при  $700^{\circ}$ , составляет менее 0,5% (табл. 1).

Механизм процесса карбонизации определенным образом зависит как от состава и внутримолекулярной структуры, так и от межмолекулярной упорядоченности исходного полимера. Если для полимеров, в состав которых входят функциональные группы или гетероатомы, особенно в случае линейных полимеров насыщенной природы, изменение отношения С : Н не может служить удовлетворительным критерием происходящих при термолизе процессов, то в случае ПДФБ оно весьма показательно.

Методом газовой хроматографии установлено, что состав жидких продуктов деструкции не зависит от температуры термолиза, с изменением которой меняется только соотношение компонентов в получаемой смеси (табл. 3). Типичная хроматограмма жидких продуктов деструкции приведена на рис. 2. Состав газообразных продуктов (табл. 3 и рис. 3) определяется температурой деструкции. Если при  $500^{\circ}$  обнаружены только нормальные углеводороды и этилен, то при  $600^{\circ}$  наряду с ними появляются пропилен и ацетилен. Последние не най-

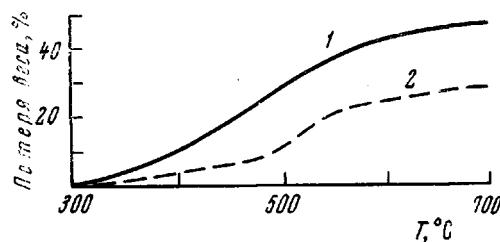


Рис. 1. Термостабильность ПДФБ в вакууме ( $10^{-4}$  мм) при скорости повышения температуры  $200^{\circ}/\text{час}$ :

1 — П-150, 2 — П-400

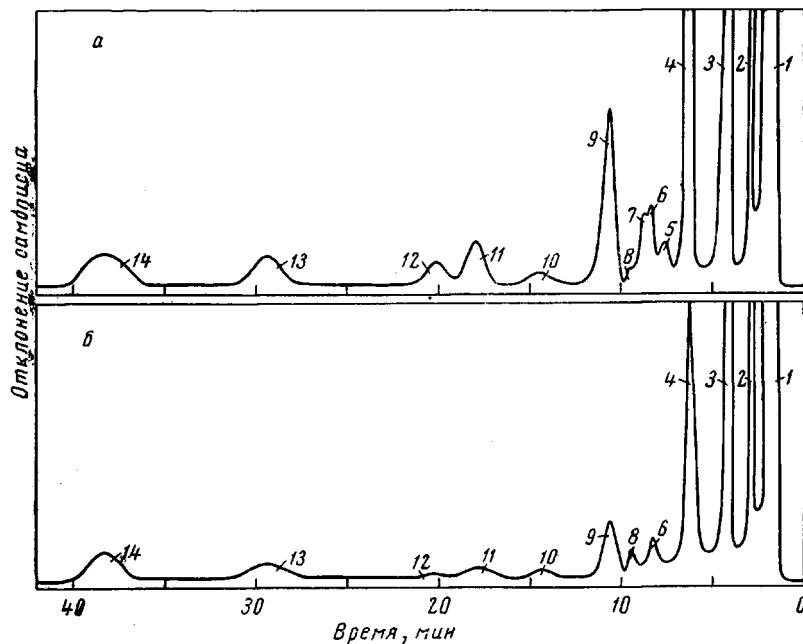


Рис. 2. Типичные хроматограммы продуктов деструкции (температура колонок  $118^{\circ}$ ) при температуре циролиза:

а —  $600$  и  $700^{\circ}$ ; б —  $500^{\circ}$ . Первый пик относится к гентану, которым обычно разбавляют продукты деструкции. Обозначения остальных пиков см. в табл. 3

дены среди газообразных продуктов деструкции при  $700^{\circ}$ , однако при этой температуре появляются бутилены. При термообработке в замкнутой системе обнаружен водород. Изменение состава газообразных продуктов при неизменном составе жидких продуктов термолиза связано, по-видимому, с протеканием вторичных реакций. Подтверждением этому служит изоб-

раженная на рис. 3, г хроматограмма, отражающая состав газообразных продуктов термолиза при  $600^\circ$  в замкнутой системе. Увеличив время нахождения продуктов деструкции в зоне реакции, мы получили наиболее богатую по составу компонентов смесь.

Процессы термообработки при температурах ниже  $400^\circ$  приводят к незначительным изменениям в структуре полимера. Выход нерастворимых продуктов термолиза резко возрастает в интервале температур  $400-500^\circ$ , меняясь затем незначительно при  $600-700^\circ$  (табл. 1). В ИК-спектрах полимеров П-400 по сравнению со спектрами П-150 отсутствует полоса валентных колебаний дизамещенной тройной связи при  $2150 \text{ cm}^{-1}$  и происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения в области  $1600-1450 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, а и б). Карбонизация ПДФБ при  $500-700^\circ$  приводит к резкому возрастанию фона поглощения, в результате чего только в спектре нерастворимого продукта П-500 проявляются полосы поглощения при  $710$ ,  $760$  и  $885 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, в и г). Если первые две из этих полос присутствуют как в спектре исходного ПДФБ, так и в спектрах продуктов термообработки до  $400^\circ$  и могут быть связаны с порядком замещения в бензольном ядре, то последняя полоса характеризует, вероятно, начало образования блоков конденсированной ароматики [4]. Сплошной интенсивный фон поглощения в ИК-спектре продукта П-700 не позволяет выделить какую-либо полосу поглощения. Явление резкого возрастания фона поглощения общеизвестно и связывается некоторыми исследователями с приближением к графитоидной структуре [5].

Более детальное рассмотрение протекающих при термолизе процессов может быть сделано на основе результатов рентгеноструктурного анализа. Исходный полимер практически аморфен, причем имеющийся в нем порядок определяется структурой мономера. На всех рентгенограммах, за исключением рентгенограммы для П-700, имеется интенсивное гало, отвечающее среднему периоду  $4,6-4,8 \text{ \AA}$ , которое ответственно за структуру аморфной фазы полимера. На основании этого можно считать, что межмолекулярная упорядоченность полимера, обработанного при температурах ниже  $600^\circ$ , определяется не расположением основных цепей, а порядком боковых заместителей. Процесс деструкции начинается при температурах выше  $300^\circ$ , прогрессивно возрастая в области  $400-600^\circ$  и незначительно изменяясь при  $700^\circ$  (табл. 1 и рис. 1). Уже незначительная деструкция полимера при  $400^\circ$  приводит к его межмолекулярной упорядоченности, обусловленной

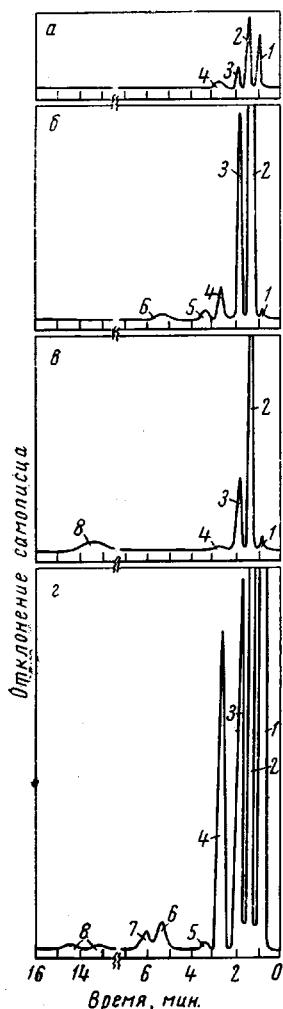


Рис. 3. Хроматограммы газообразных продуктов деструкции при температуре пиролиза:

а —  $500^\circ$ ; б —  $600^\circ$ ; в —  $700^\circ$ ;  
г —  $600^\circ$  в замкнутой системе.  
Обозначения пиков см. рис. 2 и табл. 3.

положением боковых заместителей, что проявляется на рентгенограмме появлением новой линии ( $3,65 \text{ \AA}$ ). В этой связи интересно отметить, что если термическая полимеризация дифенилбутадиена до  $170^\circ$  приводит к полностью растворимому во многих органических растворителях полимеру, то при  $195^\circ$  образуется около 60% нерастворимого продукта [3] большей межмолекулярной упорядоченности. Повышение температуры обработки до  $500^\circ$  вызывает дальнейшее упорядочение неподвергшейся

деструкции аморфной фазы полимера. Наблюдаемое при этом на рентгенограмме П-500 четкое внешнее ограничение диффузных колец и размытость их в сторону больших углов связаны, по-видимому, с увеличением свободы вращения боковых заместителей при возрастании температуры обработки. Интенсификация процесса деструкции при 600° приводит к нарушению кристаллической структуры и полной аморфизации нерастворимого продукта. Существенное изменение дифракционной картины ПДФБ

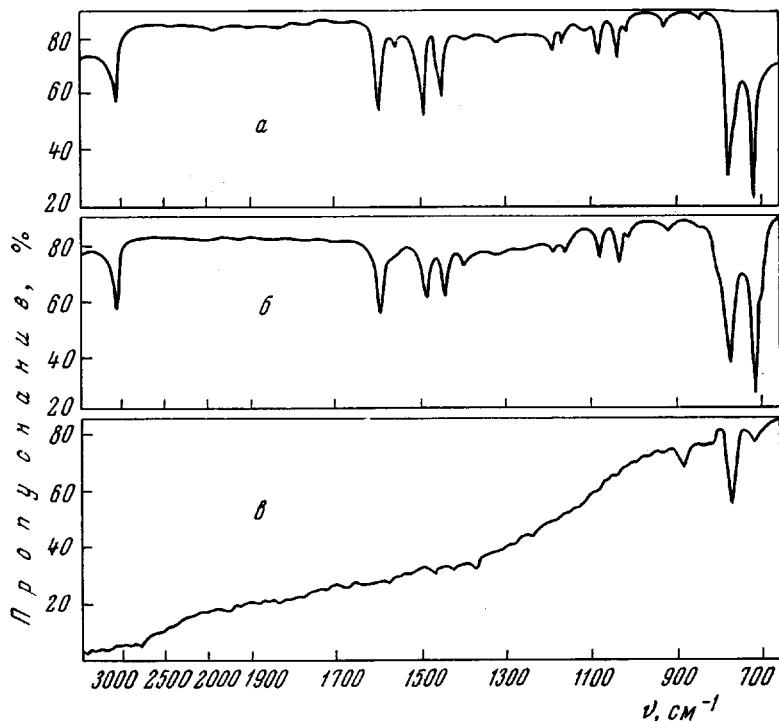


Рис. 4. ИК-спектры ПДФБ:  
а — П-150; б — П-400; в — П-500

при 700° свидетельствует об отсутствии аморфных областей в продуктах карбонизации. Все основные цепи полимера укладываются в дефектную кристаллическую решетку (вырождение края диффузных колец в линию). Упорядоченность, обусловленная положением основной цепи, начинает проявляться уже для образцов, прогретых при 400° (3,29 Å). Увеличение интенсивности этой полосы в интервале обработки от 400 до 700° подтверждает предположение о том, что с ростом температуры межмолекулярная упорядоченность, которая при более низких температурах определялась расположением боковых заместителей, обусловлена, главным образом, положением основных цепей.

Известно [6], что степень взаимной упорядоченности углеродных сеток в продуктах термообработки определяется соотношением скоростей процессов роста и взаимной ориентации таких сеток. При температурах обработки до 600° степень взаимной ориентации сеток последовательно возрастает, так как скорость роста сеток относительно мала. При 600° скорость роста сеток резко возрастает, и они не успевают ориентироваться (полная аморфизация). Дальнейшее повышение температуры термолиза до 700° приводит к уменьшению скорости роста сеток, степень их взаимной ориентации возрастает, что приводит к преобразованию исходной структуры в сторону образования пакетов плоских слоев ароматического углерода.

Изучение зависимости интенсивности сигнала ЭПР  $N$  от величины подаваемой на образец мощности СВЧ- поля показало, что образцы, полу-

ченные при температурах обработки выше  $400^\circ$ , сильно насыщаются даже при небольшой микроволновой мощности  $P$ . В качестве образца, в котором отсутствует насыщение при применявшихся мощностях СВЧ-поля,

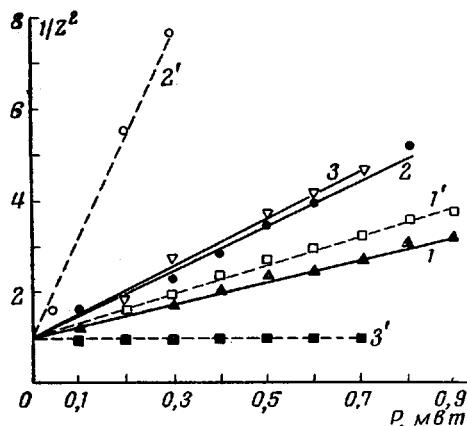


Рис. 5. Зависимость фактора насыщения ( $1/Z^2$ ) от величины подаваемой на образец мощности  $P$ :

1, 1' — П-500, 2, 2' — П-600, 3, 3' — П-700;  
1, 2, 3 — в вакууме ( $10^{-4}$  мм), 1', 2', 3' — на воздухе

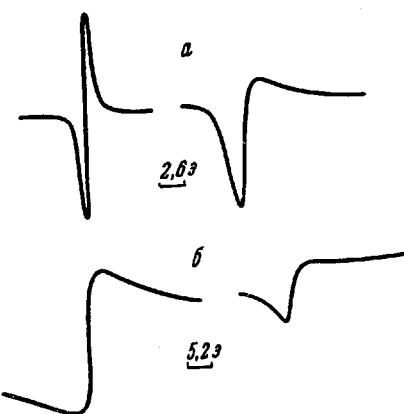


Рис. 6. Различные линии сигналов ЭПР, записанных в форме первой производной и снятых в одинаковых условиях:

а — в вакууме, б — на воздухе. Левые кривые отвечают образцу П-600, правые — П-700

использовали эталоны RNO<sup>+</sup> и П-400. На степень насыщения образцов ПДФБ сильно влияет температура термолиза. Величина фактора насыщения  $Z = P_s/P_0$  минимальна для образца П-600 и равна единице для П-400

(табл. 4 и рис. 5). При насыщении в вакууме сигнал ЭПР искажается, однако величина  $\Delta H$  между точками максимального наклона остается неизменной.

Все исследованные нерастворимые продукты пиролиза дают узкий одиночный сигнал ЭПР с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона. Линии резонансного поглощения для образцов П-400, П-500 и П-600 симметричны, а для П-700 сильно асимметричны (рис. 6). Концентрация неспаренных электронов, измеренная в вакууме и на воздухе, возрастает в продуктах карбонизации с ростом температуры обработки, проходя через максимум при  $600^\circ$ . Аналогичное явление наблюдали и ранее [1, 7]. Ширина линии поглощения, измеренная в вакууме, минимальна для образца П-600. Напуск воздухаширяет линию поглощения, причем наиболее сильно в случае П-600, за исключением образца П-400, ширина линии которого неизменна. Кислородный эффект полностью обратим. Одновременное изменение  $N$  и  $\Delta H$  при действии кислорода не позволяет привлечь для объяснения взаимодействия кислорода с неспаренным электроном механизм только «физической» или «химической» адсорбции [8]. Повышение температуры обработки, приводящее к значительному расширению сопряженных участков и усилению

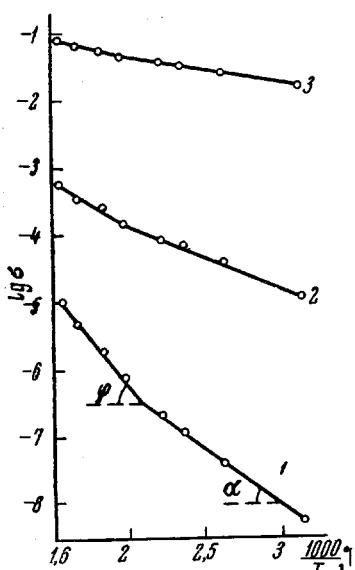


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности от температуры:

1 — П-500, 2 — П-600, 3 — П-700

и  $\Delta H$  при действии кислорода не позволяет привлечь для объяснения взаимодействия кислорода с неспаренным электроном механизм только «физической» или «химической» адсорбции [8]. Повышение температуры обработки, приводящее к значительному расширению сопряженных участков и усилению

взаимодействий между неспаренными электронами этих участков, приводит к необратимому увеличению электропроводности на 12 порядков и уменьшению энергии активации электропроводности (табл. 1, рис. 7). Полученные значения  $\beta_{300^\circ\text{K}}$  и  $E$  лежат в пределах величин, характеризующих

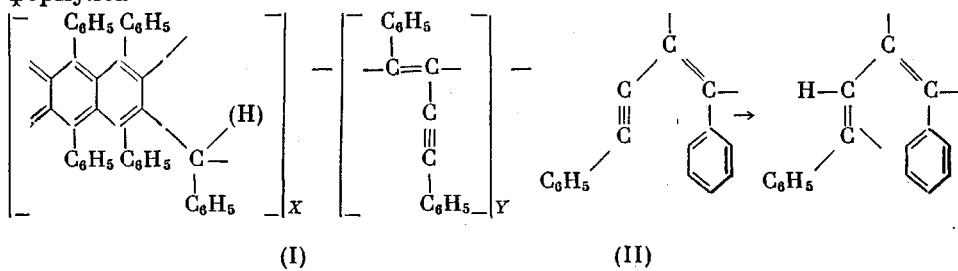
Таблица 4

Изменение парамагнитных характеристик ПДФБ при термической обработке

Шифр полимера	Вакуум $10^{-4}$ — $10^{-5}$ мм			Воздух		
	Z	$N_\text{s}$ , спин/г с учетом Z	$\Delta H$ , э	Z	$N_\text{s}$ , спин/г с учетом Z	$\Delta H$ , э
П-400	1	$2,24 \cdot 10^{19}$	6,8	1	$2,23 \cdot 10^{19}$	6,8
П-500	0,712	$1,53 \cdot 10^{20}$	5,5	0,735	$3,13 \cdot 10^{19}$	6,8
П-600	0,670	$1,61 \cdot 10^{21}$	2,1	0,351	$8,8 \cdot 10^{19}$	11,0
П-700	0,900	$1,61 \cdot 10^{19}$	3,6	1	$1,83 \cdot 10^{17}$	6,8

ших электрические свойства материалов, карбонизованных при  $500$ — $700^\circ$  [9]. Уменьшение интенсивности сигнала ЭПР в полимере, обработанном при температуре выше  $600^\circ$ , является, очевидно, следствием рекомбинации блоков конденсированной ароматики в процессе их роста и усиления электронных взаимодействий, приводящего к коллективным эффектам. Асимметрия линии ЭПР может быть связана с анизотропией  $g$ -фактора в образующихся при  $700^\circ$  графитоподобных структурах.

На основе вышеизложенного можно высказать некоторые предположения о механизме термической деструкции ПДФБ. При термолизе линейных и циклонециклических полимеров принято считать, что реакция Дильса — Альдера является основной, приводящей к образованию конденсированных структур. Исходный ПДФБ схематически можно представить формулой



Несомненно, что высокая термостойкость ПДФБ обусловлена его полиаценовой структурой, вклад которой возрастает при термообработке до  $400^\circ$ . Следовательно, ни реакция Дильса — Альдера, ни процессы внутримолекулярной циклизации и ароматизации, протекающие с одновременным разрывом основной цепи, не играют решающей роли в образовании конденсированных структур при низкотемпературной карбонизации ПДФБ. При термическом воздействии всегда происходит разрыв наименее прочной связи. В рассматриваемом случае очевидным является лишь факт легкости отрыва атома водорода от третичного (или вторичного) атома углерода: энергия разрыва связи  $C-H$  в этом случае не превышает 78 ккал/моль. Другими наименее прочными связями в макромолекуле

следует считать связь  $(H)-C-C_{\text{аром}}$ , образующуюся при полимеризации

мономера в результате обрыва реакции циклизации, а также места присоединения непрекрученных участков к блокам конденсированной ароматики и  $C-C$ -связи в цепи этих непрекрученных участков, которые оцени-

ваются соответственно в 90 и 95 ккал/моль [10]. Таким образом, процесс деструкции начинается с отрыва третичных (или вторичных) атомов водорода и разрыва указанных наименее прочных связей основной цепи. Насыщенные радикалы могут образовываться как при деструкции звеньев  $C_6H_5—CH_2—CH_2—$ , получающихся в результате вторичных реакций гидрирования, так и вследствие предварительного гидрирования и последующего распада незамещенного цикла в группировке II, образующейся внутримолекулярной циклизацией полимера 1,2-структурь.

### Выводы

1. Изучено влияние температуры обработки на структуру и свойства лестничных полимеров дифенилбутадиена.
2. Показано, что вследствие особенностей структуры исходного полимера макромолекулы деструктируют с выделением блоков конденсированной ароматики, образующих затем пакеты плоских слоев ароматического углерода.
3. Полученные значения электропроводности и энергии активации проводимости лежат в пределах величин, характеризующих электрические свойства карбонизованного при 500—700° углерода.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

22 VI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнеров, Высокомолек. соед., А9, 45, 1967.
2. А. А. Берлин, М. Г. Чайсер, Сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 256.
3. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чайсер, Р. Р. Шифрина, Высокомолек. соед., А9, 2249, 1967.
4. С. Cannon, G. Sutherland, Trans. Faraday Soc., 41, 279, 1954.
5. Р. Н. Смирнов, Исследование структуры углей методом окисления и нитрования, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 21.
6. В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1951, 1321; Докл. АН СССР, 86, 759, 1952.
7. F. H. Winslow, W. O. Baugher, W. A. Jagger, J. Amer. Chem. Soc., 77, 475, 1955.
8. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 280.
9. А. Р. Уббелеоде, Ф. А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения, изд-во «Мир», 1965, стр. 108.
10. М. Дьюар, Сверхсопряжение, изд-во «Мир», 1965, стр. 77.

---

### ABOUT THERMAL DEGRADATION OF LADDER POLYMERS OF DIPHENYLBUTADIINE

*M. G. Chauser, M. I. Cherkashin, M. Ya. Kushnerev, T. I. Protsuk,  
A. A. Berlin*

#### Summary

Thermal degradation of ladder polymers of diphenylbutadiene at 400—700° C has been studied with X-ray analysis, gas-liquid chromatography and infrared spectroscopy and some ideas on its mechanism are proposed. Peculiarities of structure of the polymer result in scission of molecule with separation of condensed aromatic blocks the forming bunches of flat layers of aromatic carbon. Values of electroconductivity and the activation energies for insoluble products of degradation are close to ones for carbonized at 500—700° C carbon.